

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-183833

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

(51)Int.Cl.

C08G 61/08

C08L 65/00

H01B 3/00

(21)Application number : 08-308706

(71)Applicant : CIBA GEIGY AG

(22)Date of filing : 05.11.1996

(72)Inventor : SETIABUDI FRANS

(30)Priority

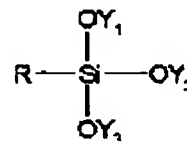
Priority number : 95 3108    Priority date : 02.11.1995    Priority country : CH

## (54) CURABLE COMPOSITION CONTAINING CYCLOOLEFIN AND FILLER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition, comprising a tight cycloolefin, a catalyst, a filler and a specific silane, having high thermal stability, excellent toughness, mechanical durability and electrical characteristics and useful as an electrical part encapsulant.

SOLUTION: This curable composition comprises (A) at least one tight cycloolefin, (B) a catalyst for ring-opening metathetic polymerization, (C) a filler and (D) a silane of the formula [R is a (substituted) 2-100C monovalent organic group; Y1 to Y3 are each a 1-20C alkyl, a 5-20C aryl, a 6-20C alkyl, a 5-12C cycloalkyl, a 2-20C alkoxyalkyl or a 1-20C acyl] Furthermore, the component (A) is preferably a norbornene (derivative), especially preferably dicyclopentadiene and the component (B) is preferably a ruthenium(+II) complex salt. The component (C) is preferably a metallic oxide, a metallic carbonate, etc., especially preferably chalk, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub>. The composition preferably comprises 15-75wt.% component (A), 0.001-10.0wt.% component (B), 20-80wt.% component (C) and 0.01-20wt.% component (D).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 07.03.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-183833

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/08	N L H		C 0 8 G 61/08	N L H
C 0 8 L 65/00	L N Y		C 0 8 L 65/00	L N Y
H 0 1 B 3/00			H 0 1 B 3/00	A

審査請求 未請求 請求項の数21 F D (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平8-308706

(22)出願日 平成8年(1996)11月5日

(31)優先権主張番号 3 1 0 8 / 9 5

(32)優先日 1995年11月2日

(33)優先権主張国 スイス (CH)

(71)出願人 390023146

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

C I B A - G E I G Y A K T I E N G E  
S E L L S C H A F Tスイス国 4002 バーゼル クリベックシ  
ュトラーセ 141

(72)発明者 フランス セチアブジ

ドイツ連邦共和国, 79427 エッシュバッ  
ハ, ラッポルトシュタイナーシュトラーセ  
17

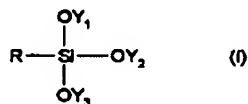
(74)代理人 弁理士 尊 経夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 シクロオレフィン及び充填材を含む硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 優れた機械的及び電気的性質を有し且つ電気及び電子部品のための封止材として特に適する硬化生成物を与える組成物を提供する。

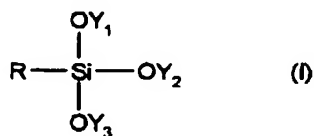
【解決手段】 (a) 少なくとも一つのタイト (tight) シクロオレフィン; (b) 開環複分解重合用触媒; (c) 充填材、及び (d) 式 I [式中、R は2ないし100個の炭素原子を有する一価有機基を表わし、1個又はそれより多くの炭素原子はO原子、S原子、N原子又はSi原子により置換されていてよく、そしてY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>3</sub>は互いに独立してC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシアルキル基又はC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アシル基を表わす] で表わされるシランからなる組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 少なくとも一つのタイト(tight)シクロオレフィン、(b) 開環複分解重合用触媒、(c) 充填材、及び(d) 次式 I :

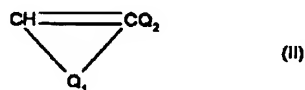
【化 1】



〔式中、Rは2ないし100個の炭素原子を有する一価有機基を表わし、1個又はそれより多くの炭素原子はO原子、S原子、N原子又はSi原子により置換されてよく、そしてY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>3</sub>は互いに独立して炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数5ないし20のアリール基、炭素原子数6ないし20のアルアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし20のアルコキシアルキル基又は炭素原子数1ないし20のアシル基を表わす〕で表わされるシランからなる組成物。

【請求項 2】 成分(a) が次式 II :

【化 2】



〔式中、

Q<sub>1</sub>は少なくとも1個の炭素原子を含む基を表わし、Q<sub>2</sub>は-CH=CQ<sub>1</sub>基と一緒に、少なくとも3員環を有する脂環式環を形成し、Q<sub>1</sub>は珪素原子、磷原子、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子からなる群から選択された1個又はそれより多くのヘテロ原子を含んでよく、且つQ<sub>1</sub>は非置換又はハロゲン原子、=O基、-CN基、-NO<sub>2</sub>基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Si-(O)-、-基、-COOM基、-SO<sub>2</sub>M基、-PO<sub>2</sub>M基、-COO(M<sub>1</sub>)<sub>1/2</sub>基、-SO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>1/2</sub>基、-PO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>1/2</sub>基、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし6のシアノアルキル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基、炭素原子数7ないし16のアルアルキル基、炭素原子数3ないし6のヘテロシクロアルキル基、炭素原子数3ないし16のヘテロアリール基、炭素原子数4ないし16のヘテロアルアルキル基又はR<sub>4</sub>-X-基により置換されており；或いは、Q<sub>1</sub>において2個の隣接する炭素原子は-CO-O-CO-基又は-CO-NR<sub>1</sub>-CO-基を介して結合されており；或いは、Q<sub>1</sub>において上記脂環式環の隣接する炭素原子には脂環式環、芳香族環又はヘテロ芳香族環が縮合されており、前記の脂環式環、芳香族環又はヘテロ芳香族環は、非置換又はハロ

ゲン原子、-CN基、-NO<sub>2</sub>基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Si-(O)-、-基、-COOM基、-SO<sub>2</sub>M基、-PO<sub>2</sub>M基、-COO(M<sub>1</sub>)<sub>1/2</sub>基、-SO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>1/2</sub>基、-PO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>1/2</sub>基、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし6のシアノアルキル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基、炭素原子数7ないし16のアルアルキル基、炭素原子数3ないし6のヘテロシクロアルキル基、炭素原子数3ないし6のヘテロアリール基、炭素原子数4ないし16のヘテロアルアルキル基又はR<sub>4</sub>-X-基により置換されており；X及びX<sub>1</sub>は互いに独立して、-O-基、-S-基、-CO-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基、-O-CO-基、-COO-基、-CO-NR<sub>1</sub>-基、-NR<sub>1</sub>-CO-基、-SO<sub>2</sub>-O-基又は-O-SO<sub>2</sub>-基を表わし；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は互いに独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし12のパフルオロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし；R<sub>4</sub>及びR<sub>1</sub>は互いに独立して、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基、炭素原子数7ないし16のアルアルキル基を表わし；R<sub>4</sub>及びR<sub>1</sub>は互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし、アルキル基は順に非置換又は炭素原子数1ないし12のアルコキシ基又は炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基により置換されており；R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は互いに独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし12のパフルオロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし；Mはアルカリ金属を表わし、そしてM<sub>1</sub>はアルカリ土類金属を表わし；そしてuは0又は1を表わし；そしてQ<sub>2</sub>と共に形成される脂環式環は他の非芳香族二重結合を含んでいてよく；Q<sub>2</sub>は水素原子、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、ハロゲン原子、-CN基、R<sub>1</sub>-X-基を表わし；R<sub>1</sub>は炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基又は炭素原子数7ないし16のアルアルキル基を表わし；X<sub>1</sub>は-COO-基又は-CO-NR<sub>1</sub>-基を表わし；R<sub>1</sub>は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし；上述のシクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルアルキル基及びヘテロアルアル

10

20

30

40

50

キル基は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 12 のアルコキシ基、 $-\text{NO}_2$  基、 $-\text{CN}$  基又はハロゲン原子により置換されており、そして上述のヘテロシクロアルキル基、ヘテロアール基及びヘテロアルアルキル基のヘテロ原子は下記群： $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{N}=\text{C}-$  から選択されており；そして R、は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わす \*



【式中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及び R<sub>3</sub> は互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 20 のアルコキシ基；各々非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のハロアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 4 ないし 12 のシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基；或いは各々非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のハロアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 6 ないし 16 のアリール基又は炭素原子数 6 ないし 16 のアリールオキシ基；或いは各々非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のハロアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 7 ないし 16 のアルアルキル基又は炭素原子数 7 ないし 16 のアルアルコキシ基を表わし；R<sub>4</sub>、及び R<sub>5</sub> は一緒になってテトラ-又はペンタメチレン基を表わし、これらは各々非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のハロアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換されており；或いは R<sub>4</sub>、及び R<sub>5</sub> は一緒になってテトラ-又はペンタメチレンジオキシル基、又はテトラ-又はペンタメチレン基を表わし、これらは各々非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のハロアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換されており且つ 1 個又は 2 個の 1, 2-フェニレン基と縮合しており、或いは R<sub>4</sub>、及び R<sub>5</sub> は一緒になってテトラ-又はペンタメチレン基を表わし、又はテトラメチレンジオキシル基を表わし、これは非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のハロアルキル基若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換されており且つこれは 1, 2-及び 3, 4-位でフェニレン縮合しており、そして R<sub>6</sub> は上記において定義されたものと同じ意味を表わし；L は中性配位子を表わし、Me は Ru 又は Os を表わし、Z<sub>1</sub><sup>-</sup> 及び Z<sub>2</sub><sup>-</sup> は各々一価アニオンを表わし、又は Z<sub>1</sub><sup>-</sup> 及び Z<sub>2</sub><sup>-</sup> は一緒になって二価アニオンを表わし、x は 1 ないし 3 の数を変え、そして y は 0 ないし 3 の数を変え、ここで、 $2 \leq x + y \leq 4$  である】で表わさ

\* す】で表わされる化合物である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 成分(a) がノルボルネン又はノルボルネン誘導体である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 成分(a) がジシクロペンタジエンである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】 成分(b) がルテニウム (+II) 錯塩又はオスミウム (+II) 錯塩である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】 成分(b) が次式 III :

れる錯塩である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】 成分(b) が式 III 【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及び R<sub>3</sub> は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基、炭素原子数 4 ないし 12 のシクロアルキル基、炭素原子数 4 ないし 12 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 6 ないし 16 のアリール基又は炭素原子数 6 ないし 16 のアリールオキシ基を表わす】で表わされる錯塩である請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】 成分(b) が式 III 【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及び R<sub>3</sub> はフェニル基、トリル基又はシクロヘキシル基を表わす】で表わされる錯塩である請求項 6 記載の組成物。

【請求項 9】 成分(b) が式 III 【式中、L はアレーン、ヘテロアレーン、ニトリル、窒素 (N:)、アルコール、アミン、CO、H: O 又は NH: を表わす】で表わされる錯塩である請求項 6 記載の組成物。

【請求項 10】 成分(b) が式 III 【式中、L はベンゼン、チオフェン、ベンゾニトリル、アセトニトリル、窒素 (N:) を表わし、これらは各々非置換又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、非置換又は部分的若しくは完全に弗素化された炭素原子数 1 ないし 4 のアルコール、CO、H: O 又は NH: により置換されている】で表わされる錯塩である請求項 6 記載の組成物。

【請求項 11】 成分(b) が式 III 【式中、L は Z<sub>1</sub><sup>-</sup> 及び Z<sub>2</sub><sup>-</sup> は互いに独立して H<sup>-</sup> アニオン、Cl<sup>-</sup> アニオン、Br<sup>-</sup> アニオン、BF<sub>4</sub><sup>-</sup> アニオン、PF<sub>6</sub><sup>-</sup> アニオン、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> アニオン、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> アニオン、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> アニオン、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> アニオン、p-トルエンスルホネート (トシレート) アニオン、3, 5-ジメチルフェニルスルホネートアニオン、2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホネートアニオン又は 4-トリフルオロメチルフェニルスルホネートアニオン又はシクロペンタジエニルアニオンを表わす】で表わされる錯塩である請求項 6 記載の組成物。

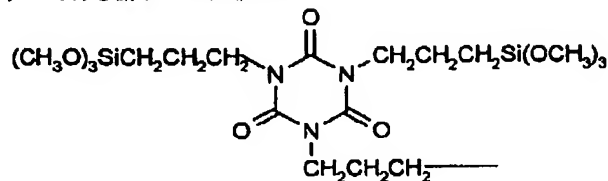
【請求項 12】 成分(b) がルテニウム (+II) 錯塩である請求項 5 記載の組成物。

【請求項 13】 成分(c) が金属酸化物、金属カーボネート、金属スルフェート、金属シリケート、又は SiO<sub>2</sub> である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 14】 成分(c) が白亜、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又は Si

O: である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 15】 成分(d) が式 I (式中、R は炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 20 のアリール基、炭素原子数 6 ないし 20 のアルアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 20 のアルコキシアルキル基、炭素原子数 2 ないし 20 のアルケニル基、炭素原子数 4 ないし 25 のアクリルオキシアルキル基、炭素原子数 4 ないし 25 のメタクリルオキシアルキル基、炭素原子数 2 ないし 20 のアミノアルキル基、炭素原子数 4 ないし 25 のグリシジルオキシアルキル基、炭素原子数 7 ないし 25 のエポキシシクロヘキシルアルキル基又はポリシロキサン基を表わす) で表わされるシランである請求項 1 記載の\*



で表わされる基を表わす) で表わされるシランである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 17】 成分(d) が式 I (式中、R はメチル基、ビニル基、3-メルカプトプロピル基又は 3-アミノプロピル基を表わす) で表わされるシランである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 18】 成分(d) が式 I (式中、Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> 及び Y<sub>3</sub> はメチル基、エチル基、アセチル基又は 2-メトキシエチル基を表わす) で表わされるシランである請求項 1 記載の組成物。

【請求項 19】 成分(a) 15~75 重量%、成分(b) 0.001~10.0 重量%、成分(c) 20~80 重量%及び成分(d) 0.01~20.0 重量%を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 20】 請求項 1 記載の組成物を 40℃を越える温度に加熱することからなる複分解ポリマーの製造方法。

【請求項 21】 電気部品又は電子部品のための封入材料としての請求項 1 記載の組成物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タイト(tight)シクロオレフィン、ROMP 触媒、充填材及びシランからなる組成物；該組成物からの複分解ポリマーの製造方法；並びに電気部品又は電子部品のための封入材料としての該組成物の使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】充填されたエポキシ樹脂系は、電気部品及び電子部品の製造用の封入材料としてしばしば使用される。しかしながら、このようなエポキシ樹脂注型材料(これらは、中でも、EP-A-348193 又は EP※50

\* 組成物。

【請求項 16】 成分(d) が式 I (式中、R はメチル基、エチル基、n-オクチル基、ビニル基、3-メルカプトプロピル基、3-アミノプロピル基、3-グルシジルオキシプロピル基、3-アクリルオキシプロピル基、3-メタクリルオキシプロピル基、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、N-(β-アミノエチル)-3-アミノプロピル基、3-ウレイドプロピル基、3-イソシアナトプロピル基、H: N-CH: CH: NH-CH: CH: CH: 一基、(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Si-CH: CH: CH: NH-CH: CH: CH: 一基又は次式：

【化 3】

※-A-540476 の各明細書に開示されている)は、靱性及び熱安定性に関して欠点を有している。

【0003】それらの良好な機械的及び電気的な性質に応じて、シクロオレフィン(これらは、開環複分解重合(ROMP)WO を經由して重合され得る)は、基本的に、電気的用途のために好適であろう。このような系は、中でも、WO96-16100, WO96-20235 又は EP-A-348852 の各明細書に開示されている。しかしながら、充填材の添加は結果として、前記材料の機械的及び電気的な性質の著しい減少をもたらす。

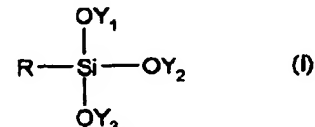
【0004】

【発明が解決しようとする課題】機械的及び電気的な性質(特に靱性、熱安定性及び誘電損失因子)は、充填されたシクロオレフィン系に特定のシランを添加することにより著しく増強され得ることが今や判った。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)少なくとも一つのタイト(tight)シクロオレフィン、(b)開環複分解重合用触媒、(c)充填材、及び(d)次式 I :

【化 4】



【式中、R は 2 ないし 100 個の炭素原子を有する一価有機基を表わし、1 個又はそれより多くの炭素原子は O 原子、S 原子、N 原子又は Si 原子により置換されていてよく、そして Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> 及び Y<sub>3</sub> は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数 5 ない

し20のアリール基、炭素原子数6ないし20のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし20のアルコキシアルキル基又は炭素原子数1ないし20のアシル基を表わす)で表わされるシランからなる組成物に関するものである。

#### 【0006】

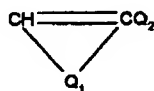
【発明の実施の形態】本発明の範囲内で、タイトシクロオレフィンシクロヘキセン及びその誘導体(これらは、開環複分解を経由して重合することができない)以外の全てのシクロオレフィンを意味するものとして理解されるであろう。

【0007】タイトシクロオレフィンは、一環又は多環縮合された又は架橋された環系であってよく、代表的には二ないし四環を有しており、これらは非置換又は置換されており、そしてこれらは、一つ又はそれより多くの環及び/又は縮合した芳香族又はヘテロ芳香族環、例えば $\alpha$ -フェニレン、 $\alpha$ -ナフチレン、 $\alpha$ -ピリジニレン又は $\alpha$ -ピリミジニレン中に、ヘテロ原子、例えばO原子、S原子、N原子又はSi原子を含んでいてよい。個々のシクロ環は3ないし16、好ましくは3ないし12、そして特に好ましくは3ないし8の環員を含んでよい。タイトシクロオレフィンは更に、環のサイズに応じて、非芳香族二重結合(好ましくは、このような付加的な二重結合二つないし四つ)を含んでよい。環置換基は不活性であり、それ故、前記置換基は、ROMP触媒の化学的安定性及び熱的安定性を減少させない。

【0008】タイトシクロオレフィンが一つ又はそれより多くの二重結合(例えば、二重結合二つないし四つ)を含む場合には、次いでタイトシクロオレフィンは、反応条件、選択されたモノマー及び触媒量に応じて、架橋されたポリマーを形成することが可能である。

【0009】本発明の組成物中の成分(a)は、好ましくは、次式II:

#### 【化5】



(II)

〔式中、 $Q_1$ は少なくとも1個の炭素原子を含む基を表わし、 $Q_1$ は $-CH=CO_2$ 基と一緒に、少なくとも3員環を有する脂環式環を形成し、 $Q_1$ は珪素原子、燐原子、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子からなる群から選択された1個又はそれより多くのヘテロ原子を含んでよく、且つ $Q_1$ は非置換又はハロゲン原子、 $=O$ 基、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $Si-(O)$ 基、 $-COOM$ 基、 $-SO_2M$ 基、 $-PO_2M$ 基、 $-COO(M_1)$ 基、 $-SO_2(M_1)$ 基、 $-PO_2(M_1)$ 基、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし6のシアノアルキル基、炭素原子数3ない

し8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基、炭素原子数7ないし16のアルアルキル基、炭素原子数3ないし6のヘテロシクロアルキル基、炭素原子数3ないし16のヘテロアリール基、炭素原子数4ないし16のヘテロアルアルキル基又は $R_1$ 、 $-X$ 基により置換されており;或いは、 $Q_1$ において2個の隣接する炭素原子は $-CO-O-CO-$ 基又は $-CO-NR_1$ 、 $-CO-$ 基を介して結合されており;或いは、 $Q_1$ において上記脂環式環の隣接する炭素原子には脂環式環、芳香族環又はヘテロ芳香族環が縮合されており、前記の脂環式環、芳香族環又はヘテロ芳香族環は、非置換又はハロゲン原子、 $-CN$ 基、 $-NO_2$ 基、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $Si-(O)$ 基、 $-COOM$ 基、 $-SO_2M$ 基、 $-PO_2M$ 基、 $-COO(M_1)$ 基、 $-SO_2(M_1)$ 基、 $-PO_2(M_1)$ 基、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1ないし6のシアノアルキル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基、炭素原子数7ないし16のアルアルキル基、炭素原子数3ないし6のヘテロシクロアルキル基、炭素原子数3ないし6のヘテロアリール基、炭素原子数4ないし16のヘテロアルアルキル基又は $R_1$ 、 $-X$ 基により置換されており;  $X$ 及び $X_1$ は互いに独立して、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基、 $-O-CO-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-CO-NR_1$ 基、 $-NR_1-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-O-SO_2-$ 基を表わし;  $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は互いに独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし12のパーフロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし;  $R_1$ 及び $R_2$ は互いに独立して、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基、炭素原子数7ないし16のアルアルキル基を表わし;  $R_3$ 及び $R_4$ は互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし、アルキル基は順に非置換又は炭素原子数1ないし12のアルコキシ基又は炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基により置換されており;  $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は互いに独立して、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし12のパーフロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし;  $M$ はアルカリ金属を表わし、そして $M_1$ はアルカリ土類金属を表わし;そして $u$ は0又は1を表わし;そして $Q_1$ と共に形成される脂環式環は他の非芳香族二重結合を含んでいてよく;  $Q_2$ は水素原子、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、

ハロゲン原子、 $-CN$ 基、 $R_{11}-X$ 、 $-$ 基を表わし； $R_{11}$ は炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のハロアルキル基、炭素原子数1ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし16のアリール基又は炭素原子数7ないし16のアルアルキル基を表わし； $X$ は $-COO-$ 基又は $-CO-NR_{12}-$ 基を表わし； $R_{12}$ は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし；上述のシクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルアルキル基及びヘテロアルアルキル基は、非置換又は炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数1ないし12のアルコキシ基、 $-NO$ 基、 $-CN$ 基又はハロゲン原子により置換されており、そして上述のヘテロシクロアルキル基、ヘテロアリール基及びヘテロアルアルキル基のヘテロ原子は下記群： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、及び $-N=$ から選択されており；そして $R$ は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わす]で表わされる化合物である。

【0010】縮合脂環式環は好ましくは、3ないし8個、より好ましくは4ないし7個、そして最も好ましくは5又は6個の炭素原子を含む。

【0011】架橋のため又は分子量を調節するために、本発明の組成物は複分解可能なオレフィン、存在するシクロオレフィンとオレフィンとの全量に対して、都合良くは40モル%までの量、好ましくは0.01ないし30モル%、そして特に好ましくは0.1ないし20モル%、更に含んでよい。

【0012】複分解可能な適するオレフィンは、例えばシクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、ノルボナジエン又はアセチルノルボルネンである。例えば、フィースト、ダブリュ、ジェイ。(Feast, W. J.), ハリソン、ビー、ジェイ。(Harrison, B. J.), Mol. Catal. 65, 63 (1991)に記載された2-ブテン-1, 4-ジオール、又は1-ヘキセン(転化)も適する化合物である。

【0013】式IIで表わされる化合物中の非対称中心の存在の故に、式IIで表わされる化合物は光学異性体形態を生じ得る。式IIで表わされる化合物のうちの幾つかの化合物は、互変異性形態(例えば、ケト-エノール互変異性)を生じ得る。脂肪族 $C=C$ 二重結合の場合には、幾何異性体(E-形態又はZ-形態)の生じ得る。エキソ-エンド配座も生じ得る。従って、式IIは可能性のある立体異性体(これは、エナンチオマー、互変異性体、ジアステレオマー、E/Z異性体又はそれらの混合物の形態で得られる)の全てを表わす。

【0014】置換基の定義において、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基は直鎖状又は分岐鎖状であってよい。このことは、特定の又は何れかの、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基を含む基

のアルキル部分にも、そしてアルキル基を含む他の基にも適用し得る。これらのアルキル基は好ましくは、1ないし12個、より好ましくは1ないし8個、そして最も好ましくは1ないし4個の炭素原子を含む。前記アルケニル基及びアルキニル基は好ましくは、2ないし12個、より好ましくは2ないし8個、そして最も好ましくは2ないし4個の炭素原子を含む。

【0015】アルキニル基は代表的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基並びに異なる異性体状のペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びエイコシル基を包含する。

【0016】ヒドロキシアルキル基は代表的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシイソプロピル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、1-ヒドロキシ-イソブチル基、1-ヒドロキシ-第二ブチル基、1-ヒドロキシ-第三ブチル基並びに異なるヒドロキシ置換異性体状のペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びエイコシル基を包含する。

【0017】ハロアルキル基は代表的には、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、そしてハロゲン化、好ましくは弗素化又は塩素化、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基及び第三ブチル基、並びに異なる異性体状のハロゲン化ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びエイコシル基を包含する。

【0018】アルケニル基は、プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、n-ペンタ-2, 4-ジエニル基、3-メチル-ブテ-2-エニル基、n-オクタ-2-エニル基、n-ドデセ-2-エニル基、イソドデセニル基、n-オクタデセ-2-エニル基及びn-オクタデセ-4-エニル基を包含する。

【0019】シクロアルキル基は好ましくは、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、特に炭素原子数5のシクロアルキル基又は炭素原子数6のシクロアルキル基



である。幾つかの例は、シクロプロピル基、ジメチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基である。

【0020】シアノアルキル基は代表的には、シアノメチル基（メチルニトリル基）、シアノエチル基（エチルニトリル基）、1-シアノイソプロピル基、1-シアノ-n-プロピル基、2-シアノ-n-プロピル基、1-シアノイソブチル基、1-シアノ-第二ブチル基、1-シアノ-第三ブチル基並びに異なる異性体状のシアノペンチル基及びシアノヘキシル基である。

【0021】アルアルキル基は好ましくは、7ないし12個の炭素原子を含み、そして特に好ましくは、7ないし10個の炭素原子を含む。アルアルキル基は、例えば、ベンジル基、フェニル基、3-フェニルプロピル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、4-フェニルベンジル基及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基である。

【0022】アリール基は好ましくは、6ないし10個の炭素原子を含む。アリール基は例えば、フェニル基、ベンタリル基、インデニル基、ナフチル基、アズリル基及びアントリル基であってよい。

【0023】ヘテロアリール基は好ましくは、4個又は5個の炭素原子を含み、そしてO原子、S原子及びN原子からなる群から選択された1個又は2個のヘテロ原子を含む。ヘテロアリール基は、例えば、ピロリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、プリニル基及びキノリル基であってよい。

【0024】ヘテロシクロアルキル基は好ましくは、4個又は5個の炭素原子を含み、そしてO原子、S原子及びN原子からなる群から選択された1個又は2個のヘテロ原子を含む。ヘテロシクロアルキル基は、例えば、オキシラニル基、アジリニル基、1, 2-オキサチオラニル基、ピラゾリニル基、ピロリジニル基、ピペリジル基、ピペラジル基、モルホリニル基、テトラヒドロフラン基及びテトラヒドロチオフェニル基であってよい。

【0025】アルコキシ基は代表的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、第二ブチルオキシ基及び第三ブチルオキシ基である。

【0026】本発明の範囲内で、アルカリ金属はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム、好ましくはリチウム、ナトリウム及びカリウムを意味するものとして理解されるであろう。

【0027】本発明の範囲内で、アルカリ土類金属はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム、好ましくはマグネシウム及びカルシウムを意味するものとして理解されるであろう。

【0028】上記定義において、ハロゲン原子は弗素原

子、塩素原子、臭素原子及び碘素原子、好ましくは弗素原子、塩素原子及び臭素原子を意味するものとして理解されるであろう。

【0029】本発明の組成物のために特に好適な式IIで表わされる化合物は、式中、Q<sub>1</sub>が水素原子を表わす化合物である。

【0030】式中、Q<sub>1</sub>が少なくとも1個の炭素原子を含む基を表わし、Q<sub>1</sub>が-CH=CQ<sub>2</sub>基と一緒に成り、3員ないし10員脂環式環を形成し、Q<sub>1</sub>が珪素原子、磷原子、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子からなる群から選択されたヘテロ原子を含んでよく、且つQ<sub>1</sub>が非置換又はハロゲン原子、-CN基、-NO<sub>2</sub>基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Si-基、-COOM基、-SO<sub>2</sub>M基、-PO<sub>2</sub>M基、-COO(M<sub>1</sub>)<sub>2</sub>基、-SO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>2</sub>基、-PO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>2</sub>基、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基、炭素原子数1ないし4のシアノアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基又はR<sub>1</sub>-X-基により置換されており；或いは、Q<sub>1</sub>において、芳香族環又はヘテロ芳香族環又は脂環式環が炭素原子に隣接して縮合されていてよく、前記脂環式環が、非置換又はハロゲン原子、-CN基、-NO<sub>2</sub>基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Si-基、-COOM基、-SO<sub>2</sub>M基、-PO<sub>2</sub>M基、-COO(M<sub>1</sub>)<sub>2</sub>基、-SO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>2</sub>基、-PO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)<sub>2</sub>基、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基、炭素原子数1ないし4のシアノアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基又はR<sub>1</sub>-X<sub>1</sub>-基により置換されており；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のパーフルオロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし；Mがアルカリ金属を表わし、そしてM<sub>1</sub>がアルカリ土類金属を表わし；R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が互いに独立して、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基、炭素原子数1ないし6のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基を表わし；X及びX<sub>1</sub>が互いに独立して、-O-基、-S-基、-CO-基、-SO-基又は-SO<sub>2</sub>-基を表わし；そしてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が互いに独立して、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のパーフルオロアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わす化合物も好ましい。

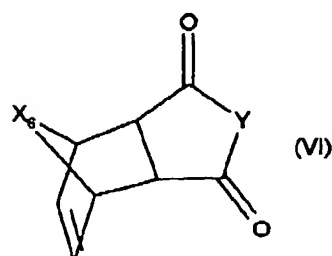
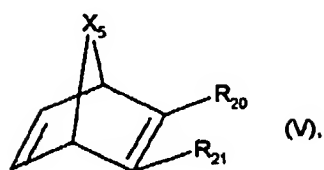
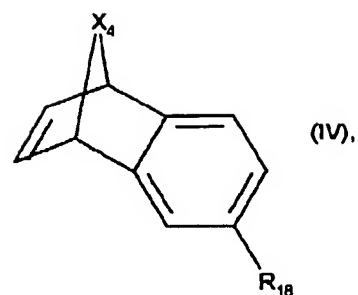
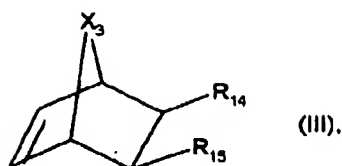
【0031】成分(a)は、特に好ましくはノルボルネン及びノルボルネン誘導体、特にジシクロペンタジエン及びジシクロペンタジエン誘導体である。

【0032】好ましいノルボルネン誘導体は次式III、IV、V及びVI：

13

14

【化6】



〔式中、 $X_1$  は $-\text{CHR}_{11}-$ 基、酸素原子又は硫黄原子を表わし、 $R_{11}$  及び $R_{12}$  は互いに独立して、 $-\text{CN}$ 基、トリフルオロメチル基、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ 基、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ 基又は $-\text{COOR}_{17}$ を表わし、そして $R_{13}$  及び $R_{14}$  は互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし； $X_2$  は $-\text{CHR}_{12}-$ 基、酸素原子又は硫黄原子を表わし、 $R_{12}$  は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし、そして $R_{15}$  は水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基又はハロゲン原子を表わし； $X_3$  は $R_{22}-$ 基、酸素原子又は硫黄原子を表わし、 $R_{22}$  は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を\*

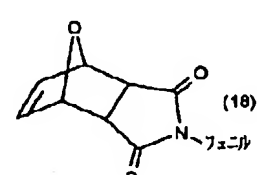
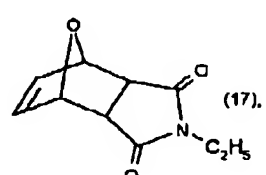
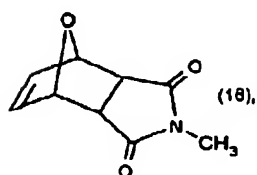
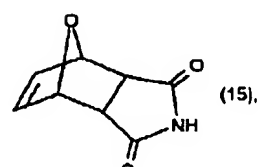
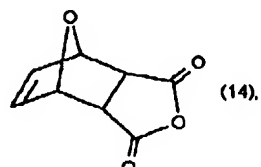
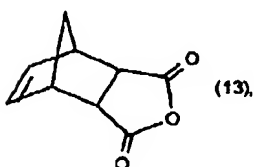
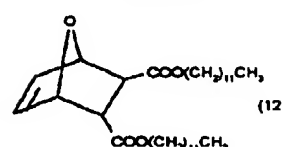
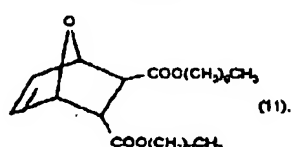
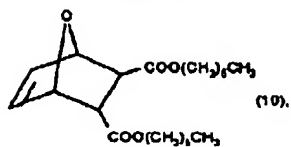
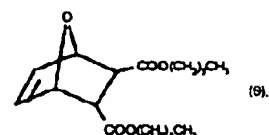
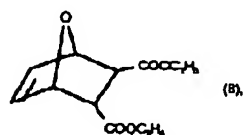
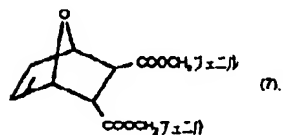
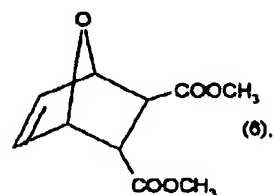
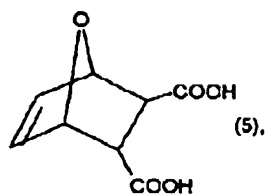
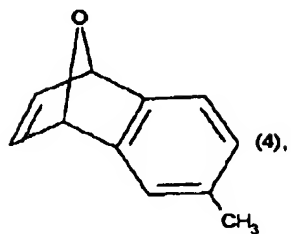
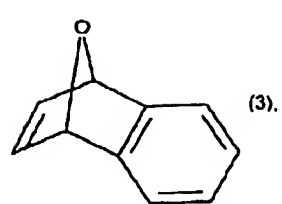
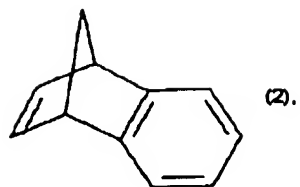
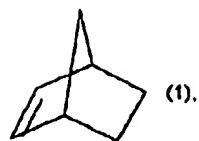
\* 表わし、そして $R_{23}$  及び $R_{24}$  は互いに独立して水素原子、 $-\text{CN}$ 基、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ 基、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ 基又は $-\text{COOR}_{25}$ を表わし、そして $R_{25}$  は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし； $X_4$  は $-\text{CHR}_{22}-$ 基、酸素原子又は硫黄原子を表わし、 $R_{22}$  は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を表わし、 $Y$  は酸素原子又は $>\text{N}-R_{23}$ 基を表わし、そして $R_{23}$  は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基を表わす〕で表わされる化合物である。

【0033】式IIで適する化合物の具体例は、下記のポリオレフィンである：

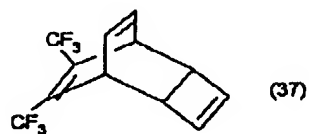
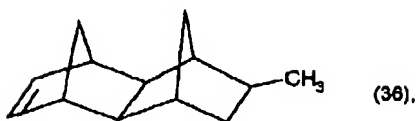
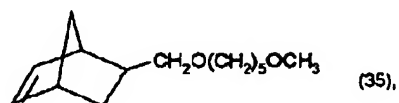
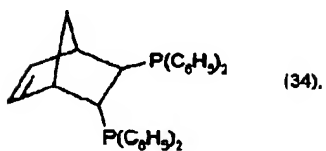
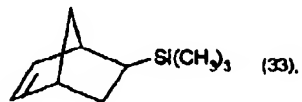
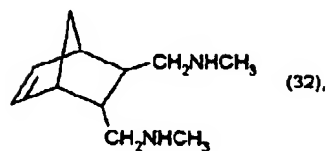
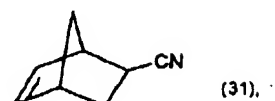
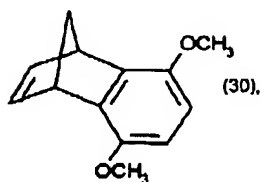
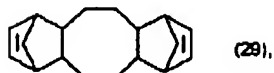
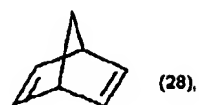
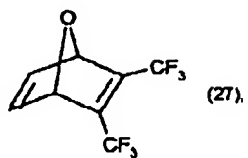
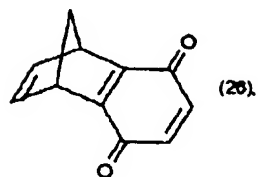
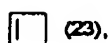
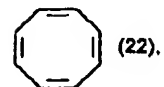
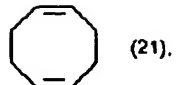
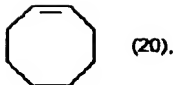
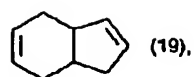
【化7】

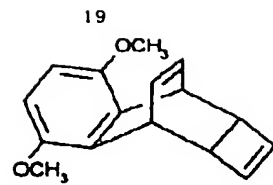
15

16

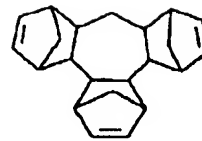


17

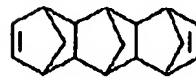




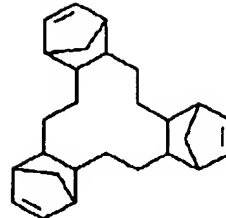
(38).



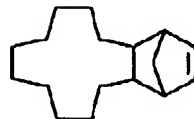
(39).



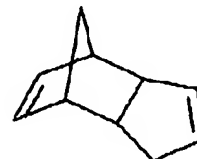
(40).



(41).



(42).



(43)

【0034】本発明の好ましい態様において、タイトシクロオレフィンとは専ら炭素原子及び水素原子を含み、そして好ましくは5員環又は6員環、或いは1個ないし3個の5員環又は6員環を有する環系、例えばノルボルネン、アルキル化ノルボルネン及びジシクロペンタジエンである。

【0035】成分(a)は特に好ましくはジシクロペンタジエンである。

【0036】開環複分解重合用触媒（ROMP触媒）としては、遷移金属であるチタン、バナジウム、モリブデン、タングステン、ルテニウム、イリジウム、ルテニウム及びオスミウムからなる非常に多数の化合物が専用物として知られている。これらの触媒は、例えば、錯体金属ハロゲン化物、メタローカルベン又はチーグラーナツ\*

\*タ（Ziegler-Natta）型の配位触媒である。これらの公知 ROMP触媒は、基本的に、本発明の組成物の成分(b)として使用することができる。

【0037】成分(b)は好ましくは、ルテニウム（+I）錯塩又はオスミウム（+II）錯塩、特に好ましくはルテニウム（+II）錯塩である。

【0038】成分(c)の充填材はしばしば微量の水を含むので、水分により影響されないROMP触媒、代表的には、WO96/16100及びWO96/20235の各明細書に開示されているルテニウム（+II）錯塩及びオスミウム（+II）錯塩を使用することが推奨される。

【0039】したがって、成分(b)は好ましくは次式II I :



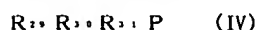
【式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし20のアルコキシ基；各々非置換又は炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基若しくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基により置換された炭素原子数4ないし12のシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基；或いは各々非置換又は炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基若しくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基により置換された炭素原子数6ないし16のアリール基又は炭素原子数6ないし16のアリールオキシ基；或いは各々非置換又は炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基若しくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基により置換された炭素原子数7ないし16のアルアルコキシ基を表わし； $R_4$ 及び $R_5$ は一緒になってテトラー又はペンタメ

チレン基を表わし、これらは各々非置換又は炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基若しくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基により置換されており；或いは $R_4$ 及び $R_5$ は一緒になってテトラー又はペンタメチレンジオキシル基、又はテトラー又はペンタメチレン基を表わし、これらは各々非置換又は炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基若しくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基により置換されており且つ1個又は2個の1, 2-フェニレン基と縮合しており、或いは $R_4$ 及び $R_5$ は一緒になってテトラー又はペンタメチレン基を表わし、又はテトラメチレンジオキシル基を表わし、これは非置換又は炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし6のハロアルキル基若しくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基により置換されており且つこれは1, 2-及び3, 4-位でフェニレン縮合しており、そして $R_6$ は上記において定義されたもの

と同じ意味を表わし、Lは中性配位子を表わし、MeはRu又はOsを表わし、Z<sup>+</sup>及びZ<sup>-</sup>は各々一価アニオンを表わし、又はZ<sup>+</sup>及びZ<sup>-</sup>は一緒になって二価アニオンを表わし、xは1ないし3の数を表わし、そしてyは0ないし3の数を表わし、ここで、 $2 \leq x + y \leq 4$ である]で表わされる錯塩である。

【0040】式IIIで表わされる化合物中の配位子Lは同一又は異なっていてよい。

【0041】式IIIで表わされるルテニウム化合物及びオスミウム化合物は公知であり又は公知方法に従って、  
10 金属ハロゲン化物(例えば、MeX<sub>3</sub>又は[MeアレーンX<sub>3</sub>])を次式IV:



[式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は式IIIにおいて定義されたものと同じ意味を表わす]で表わされるホスフィン、及び前述の配位子と反応させることにより、製造することができる。

【0042】R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は好ましくは同一の基を表わす。立体的に厳しい基も同様に好ましく、例えば分岐鎖状の、好ましくはα-分岐されたアルキル基又は  
20 アルコキシ基又は環状基が好ましい。

【0043】アルキル基として定義されるR<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は直鎖状又は分岐鎖状であってよく、そして好ましくは1ないし12個、特に好ましくは1ないし8個、そして最も好ましくは1ないし6個の炭素原子を含み得る。アルキル基の代表的な例はメチル基、エチル基、n-及びイソプロピル基、n-, イソ及び第三ブチル基、以下の基の異性体:ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、  
30 ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基及びエイコシル基である。好ましくは例はメチル基、エチル基、n-及びイソプロピル基、n-, イソ及び第三ブチル基、1-, 2-又は3-ペンチル基及び1-, 2-, 3-又は4-ヘキシル基である。

【0044】アルコキシ基として定義されるR<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は直鎖状又は分岐鎖状であってよく、そして好ましくは1ないし12個、特に好ましくは1ないし8  
40 個、そして最も好ましくは1ないし6個の炭素原子を含み得る。アルコキシ基の代表的な例はメトキシ基、エトキシ基、n-及びイソプロポキシ基、n-, イソ及び第三ブトキシ基、以下の基の異性体:ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシル  
50 基及びエイコシル基である。好ましくは例はメトキシ基、エトキシ基、n-及びイソプロポキシ基、n-, イソ及び第三ブトキシ基、1-, 2-又は3-ペンチルオ

キシ基及び1-, 2-, 3-又は4-ヘキシルオキシ基である。

【0045】R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>が置換される場合は、置換基は好ましくは炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のハロアルキル基又は炭素原子数1ないし4のアルコキシ基である。ハロゲン原子は好ましくは塩素原子であり、そして特に好ましくは弗素原子である。好ましい置換基の代表的な例はメチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基及びトリフルオロメチル基である。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は好ましくは1ない  
し3個の置換基により置換されている。

【0046】シクロアルキル基として定義されるR<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は好ましくは炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基であり、そして特に好ましくは炭素原子数5のシクロアルキル基又は炭素原子数6のシクロアルキル基である。幾つかの例はシクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、及び特にシクロペンチル基及びシクロヘキシル基である。置換されたシクロアルキル基の代表的な例はメチル-, ジメチル-, トリメチル-, メトキシ-, ジメトキシ-, トリメトキシ-, トリ  
フルオロメチル-, ビストリフルオロメチル-及びトリストリフルオロメチルシクロペンチル及びシクロヘキシル基である。

【0047】シクロアルコキシ基として定義されるR<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は好ましくは炭素原子数5ないし8のシクロアルコキシ基であり、そして特に好ましくは炭素原子数5のシクロアルコキシ基又は炭素原子数6のシクロアルコキシ基である。幾つかの例はシクロブチルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、及び特にシクロペンチルオキシ基及びシクロヘキシルオキシ基である。置換されたシクロアルキル基の代  
表的な例はメチル-, ジメチル-, トリメチル-, メトキシ-, ジメトキシ-, トリメトキシ-, トリフルオロメチル-, ビストリフルオロメチル-及びトリストリフルオロメチルシクロペンチルオキシ及びシクロヘキシルオキシ基である。

【0048】アリール基として定義されるR<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は好ましくは炭素原子数6ないし12のアリール基であり、そして特に好ましくはフェニル基又はナフチル基である。置換されたアリール基の代表的な例はメチル-, ジメチル-, トリメチル-, メトキシ-, ジメトキシ-, トリメトキシ-, トリフルオロメチル-, ビストリフルオロメチル-及びトリストリフルオロメチル-  
フェニル基である。

【0049】アリールオキシ基として定義されるR<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は好ましくは炭素原子数6ないし12のアリールオキシ基であり、そして特に好ましくは、非置換又は置換フェニルオキシ基又はナフチルオキシ基である。置換されたアリールオキシ基の代表的な例はメチル-, ジメチル-, トリメチル-, メチルイソプロピル

【0054】式IVで表わされる適するホスフィンの代表的な例は、 $(C_6H_5)_3P$ 、 $(C_6H_5CH_2)_3P$ 、 $(C_6H_{11})_3P$ 、 $(CH_3)_3P$ 、 $(C_2H_5)_3P$ 、 $(n-C_4H_9)_3P$ 、 $(i-C_4H_9)_3P$ 、 $(n-C_6H_{13})_3P$ 、 $(C_6H_5)_2HP$ 、 $(C_6H_5CH_2)_2HP$ 、 $(C_6H_{11})_2HP$ 、 $(CH_3)_2HP$ 、 $(C_2H_5)_2HP$ 、 $(n-C_4H_9)_2HP$ 、 $(i-C_4H_9)_2HP$ 、 $(n-C_6H_{13})_2HP$ 、 $(C_6H_5)_2H_2P$ 、 $(C_6H_5CH_2)_2H_2P$ 、 $(C_6H_{11})_2H_2P$ 、 $(CH_3)_2H_2P$ 、 $(C_2H_5)_2H_2P$ 、 $(n-C_4H_9)_2H_2P$ 、 $(i-C_4H_9)_2H_2P$ 、 $(n-C_6H_{13})_2H_2P$ 、 $PH_3$ 、 $(2-CH_3-C_4H_9)_3P$ 、 $(3-CH_3-C_4H_9)_3P$ 、 $(4-CH_3-C_4H_9)_3P$ 、 $(2,4-ジ-CH_3-$

【 0 0 5 8 】 光変化を起こし易い配位子は、例えば窒素 (N<sub>2</sub>) ; 6 ないし 2 4 個、好ましくは 6 ないし 1 8 個、そして特に好ましくは 6 ないし 1 2 個の炭素原子を含む非置換又は OH-、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ、炭素原子数 6 ないし 1 2 のアリアル、又はハロゲン置換された一環状、多環状又は縮合アレン; 或いは、3 ないし 2 2 個、好ましくは 4 ないし 1 6 個、そして特に好ましくは 4 ないし 1 0 個の炭素原子並びに O 原子、S 原子及び N 原子からなる群から選択された 1 ないし 3 個のヘテロ原子を含む非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ又はハロゲン置換された一環状ヘテロアレン、縮合ヘテロアレン又は縮合アレン-ヘテロアレン; 或いは、1 ないし 2 2 個、好ましくは 1 ないし 1 8 個、特に好ましくは 1 ないし 1 2 個、そして最も好ましくは 1 ないし 7 個の炭素原子を含む非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ又はハロゲン置換された脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族

族ニトリルであってよい。好ましい置換基はメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基である。前記アレーン及びヘテロアレーンは好ましくは、1ないし3個の基により置換されている。ヘテロアレーンの中でも、電子リッチなヘテロアレーンが好ましい。

【0059】アレーン及びヘテロアレーンのうちの幾つかの例は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、フルオロアントレン、フラン、チオフェン、ピロール、γ-ピラン、γ-チオピラン、ピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、キノリン、イソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアンスレン及びプリンである。好ましいアレーン及びヘテロアレーンは非置換又は置換ベンゼン、ナフタレン、チオフェン及びベンズチオフェンである。アレーンは特に好ましくは非置換又は1ないし3個の炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換されたベンゼンであり、そしてヘテロアレーンは好ましくはチオフェンである。

【0060】ニトリルは、例えばメトキシ基、エトキシ基、弗素原子又は塩素原子により置換されていてよい；好ましくは、ニトリルは非置換である。アルキルニトリルは好ましくは直鎖状である。ニトリルの幾つかの例は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ペンチルニトリル、ヘキシルニトリル、シクロペンチルニトリル及びシクロヘキシルニトリル、ベンゾニトリル、メチルベンゾニトリル、ベンジルニトリル及びナフチルニトリルである。ニトリルは好ましくは、直鎖状の炭素原子数1ないし4のアルキルニトリル又はベンゾニトリルである。アルキルニトリルのうちでも、アセトニトリルは特に好ましい。

【0061】好ましいサブグループの中では、光変化を起こし易い配位子はN<sub>2</sub>；非置換又は1ないし3個の炭素原子数1ないし4のアルキル基により置換されたベンゼン、チオフェン、ベンゾニトリル又はアセトニトリルである。

【0062】本発明の範囲内で、光変化を起こし難い配位子（配位された配位子とも呼ばれる）は、可視又は近紫外スペクトル領域で触媒が照射される場合に、配位子が触媒から全く分離されないか又は僅かに分離されるのみであることを意味する。

【0063】光変化を起こし難い配位子は、例えば、ヘテロ原子（O原子、S原子又はN原子）を含む溶解している無機又は有機化合物であってよく、これらはしばしば、溶媒としても使用される。このような化合物の代表

例はH<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S及びNH<sub>3</sub>；1ないし18個、好ましくは1ないし12個、そして特に好ましくは1ないし6個の炭素原子を含む所望によりハロゲン化された、好ましくは弗素化又は塩素化された、脂肪族又は脂環式アルコール又はメルカプタン、6ないし18個、好ましくは6ないし12個の炭素原子を含む芳香族アルコール又はチオール、7ないし18個、好ましくは7ないし12個の炭素原子を含む芳香脂肪族アルコール又はチオール；開鎖又は環状及び脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族エーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、ケトン、アルデヒド、カルボキシレート、ラクトン、2ないし20個、好ましくは2ないし12個、そして特に2ないし6個の炭素原子を含む所望によりN-炭素原子数1ないし4のモノ-又はN-炭素原子数1ないし4のジアルキル化された、カルボキシアミド、及び、必要であれば、N-炭素原子数1ないし4のアルキル化されたラクタム；1ないし20個、好ましくは1ないし12個、そして特に好ましくは1ないし6個の炭素原子を含む開鎖又は環状及び脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族、第一、第二及び第三アミンである。

【0064】このような光変化を起こし難い配位子の具体例は、メタノール、エタノール、n-及びイソプロパノール、n-、イソ及び第三ブタノール、1, 1, 1-トリフルオロエタノール、ビストリフルオロメチルメタノール、トリストリフルオロメチルメタノール、ペンタノール、ヘキサノール、メチルメルカプタン又はエチルメルカプタン、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメルカプタン、フェノール、メチルフェノール、フルオロフェノール、フェニルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、ベンジルアルコール、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル又はジ-第三ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラ-及びペンタメチレンスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、テトラ-及びペンタメチレンスルホン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、フェニルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンジルメチルケトン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、トリフルオロアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、エチルアセテート、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン及びN-メチルピロリドンである。

【0065】第一アミンは式R<sub>1</sub>・NH<sub>2</sub>で表わすことができ、第二アミンは式R<sub>2</sub>・R<sub>3</sub>・NHで表わすことができ、そして第三アミンは式R<sub>4</sub>・R<sub>5</sub>・R<sub>6</sub>・Nで表わすことができ、ここでR<sub>1</sub>・は炭素原子数1ないし18のアルキル基；炭素原子数5のシクロアルキル基又は炭素原子数6のシクロアルキル基を表わし、これらの各々は非置換



又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ置換されており、或いは炭素原子数 6 ないし 18 のアリール基又は炭素原子数 7 ないし 12 のアルアルキル基を表わし、これらの各々は非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ置換されており、 $R_{11}$  は独立して  $R_{12}$  に対して定義されたものと同じ意味を有し、又は  $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は一緒になって、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、3-オキサ-1, 5-ペンチレン基又は  $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$  基又は  $-CH_2-CH_2-N-$  (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)  $-CH_2-CH_2-$  基を表わし、そして  $R_{11}$  は独立して  $R_{12}$  に対して定義されたものと同じ意味を有する。アルキル基は好ましくは 1 ないし 12 個、そして特に好ましくは 1 ないし 6 個の炭素原子を含む。アリール基は好ましくは 6 ないし 12 個の炭素原子を含む、そしてアルアルキル基は好ましくは 7 ないし 9 個の炭素原子を含む。アミンの代表例はメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルエチルアミン、 $n$ -プロピルアミン、ジ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、シクロヘキシルアミン、フェニルアミン及びベンジルアミン、並びにピロリドン、 $N$ -メチルピロリドン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン及び $N$ -メチルモルホリンである。

【0066】本発明の組成物中の成分(b)は好ましくは、式III〔式中、Lはアレーン、ヘテロ原子、ニトリル、窒素原子( $N_1$ )、アルコール、アミン、CO、 $H$ 、O又はNH、を表わす〕で表わされる錯塩である。

【0067】成分(b)は特に好ましくは、式III〔式中、Lはベンゼン、チオフェン、ベンゾニトリル、アセトニトリル、窒素( $N_1$ )を表わし、これらは各々非置換又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、非置換又は部分的若しくは完全に弗素化された炭素原子数 1 ないし 4 のアルコール、CO、 $H$ 、O又はNH、により置換されている〕で表わされる錯塩である。

【0068】式IIIで表わされる化合物中の $Z_1^-$ 及び $Z_2^-$ は各々一価イオンであってよく、ここで $Z_1^-$ 及び $Z_2^-$ は同一又は異なっているいてもよく、又は $Z_1^-$ 及び $Z_2^-$ は一緒になって、二価イオンであってよい。

【0069】適するアニオンは、例えばハイドライド( $H^-$ )、ハライド(例えば $Cl^-$ 、 $Br^-$ 及び $I^-$ )、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、シクロペンタジエニル〔これは、非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)、Si基又は(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)、SiO基により置換されている〕又はインデニル、並びに酸素酸のアニオンである。

【0070】更に適するアニオンは炭素原子数 1 ないし

12 のアルコレート、好ましくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコレート、及び特に好ましくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコレートであり、これらは好ましくは分岐鎖状の、例えば、式 $R_1R_2R_3C-O^-$ に相当するものであり、式中、 $R_1$ は水素原子又は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基を表わし、 $R_2$ は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基を表わし、そして $R_3$ 炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基又はフェニル基を表わす。代表的な例は特にイソプロピルオキシ基及び第三ブチル基である。

【0071】他の適するアニオンは炭素原子数 3 ないし 18 のアセチリド基、好ましくは炭素原子数 5 ないし 14 のアセチリド基、そして特に好ましくは、炭素原子数 5 ないし 12 のアセチリド基を表わし、これらは式 $R_1-C\equiv C^-$ で表わすことができ、式中、 $R_1$ は炭素原子数 1 ないし 16 のアルキル基、好ましくは $\alpha$ -分岐された炭素原子数 3 ないし 12 のアルキル基、例えば式 $R_1R_2R_3C$ で表わされる基を表わし、又はフェニル基又はベンジル基を表わし、これらの各々は非置換又は 1 ないし 3 個の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基により置換されている。幾つかの例は、イソプロピルアセチリド基、イソ及び第三ブチルアセチリド基、フェニルアセチリド基、ベンジルアセチリド基、2-メチルフェニルアセチリド基、2-イソプロピルフェニルアセチリド基、2-イソプロピル-6-メチルフェニルアセチリド基、2-第三ブチルフェニルアセチリド基、2, 6-ジ-第三ブチルフェニルアセチリド基及び2-メチル-6-第三ブチルフェニルアセチリド基である。

【0072】酸素酸のアニオンは、例えば、スルフェート、ホスホネート、パークロレート、パープロメート、パーアイオデート、アンチモネート、アルセネート、ナイトレート、カーボネート；炭素原子数 1 ないし 8 のカルボン酸のアニオン、例えばホルミエート、アセテート、プロピオネート、ブチレート、ベンゾエート、フェニルアセテート、モノ-、ジ-又はトリクロロ-又はフルオロアセテート；スルホネート、例えばメチルスルホネート、エチルスルホネート、プロピルスルホネート、ブチルスルホネート、トリフルオロメチルスルホネート(トリフレート)、フェニルスルホネート又はベンジルスルホネートであり、これらの各々は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基又はハロゲン原子、好ましくは弗素原子、塩素原子又は臭素原子により置換されており、例えば、トシレート、メシレート、プロシレート、 $p$ -メトキシフェニルスルホネート又は $p$ -エトキシフェニルスルホネート、ペンタフルオロフェニルスルホネート又は2, 4, 6-トリイソプロピルスルホネート、及びホスホネート、代表的にはメチルホスホネート、エチルホスホネート、プロピルホスホネート、ブチルホスホネー

ト、フェニルホスホネート、p-メチルフェニルホスホネート、及びベンジルホスホネートである。

【0073】式III中の $Z^-$ 及び $Z^-$ は好ましくは、 $H^-$ アニオン、 $Cl^-$ アニオン、 $Br^-$ アニオン、 $BF_4^-$ アニオン、 $PF_6^-$ アニオン、 $SbF_6^-$ アニオン、 $AsF_6^-$ アニオン、 $CF_3SO_3^-$ アニオン、 $C_6H_5SO_3^-$ アニオン、p-トルエンスルホネート(トシレート)アニオン、3,5-ジメチルフェニルスルホネートアニオン、2,4,6-トリメチルフェニルスルホネートアニオン又は4-トリフルオロメチルフェニルスルホネートアニオン又はシクロペンタジエニルアニオンを表わす。

【0074】式IIIで表わされる特に好ましいROMP触媒は、 $[(シクロヘキシル)_3P]_2RuCl_2$ 、 $[(C_6H_5)_3P]_2RuCl_2$ 、 $[(C_6H_5)_3P]_2(CO)RuH$ 、 $[(C_6H_5)_3P]_2RuCl(Cシクロペンタジエニル)$ 、 $[(シクロヘキシル)_3P]_2(CH_2OH)Ru(トシレート)$ 、 $[(オ-トリル)_3P]_2RuCl_2$ 、 $[(CH_3)_3CH]_2P(クメン)RuCl_2$ 、(シクロヘキシル) $_3P(クメン)RuCl_2$ 、及び特に、(1-メチル-4-イソプロピルベンゼン) $RuCl_2P(シクロヘキシル)_2$ である。

【0075】本発明の組成物中で成分(c)として使用するために適する充填材は、例えば、金属粉末、木材粉末、ガラス粉末、ガラスビーズ、半金属酸化物及び金属酸化物、代表的には $SiO_2$ (エーロジル、石英、石英粉末、溶融シリカ)、コランダム及び酸化チタン、半金属窒化物及び金属窒化物、例えば、窒化珪素、窒化硼素及び窒化アルミニウム、半金属炭化物及び金属炭化物( $SiC$ )、金属カーボネート(ドロマイト、白亜、 $CaCO_3$ )、金属スルフェート(バライト、ギブサム)、鉱物粉末及び天然又は合成鉱物、特にシリケート系、代表的には、タルク、雲母、カオリン、ウォラストナイト、ベントナイト及び他のものに由来するものである。

【0076】成分(c)は好ましくは、金属酸化物、金属カーボネート、金属スルフェート又は金属シリケート、或いは $SiO_2$ である。

【0077】成分(c)は特に好ましくは、白亜、 $Al_2O_3$ 及び $SiO_2$ である。

【0078】異なる $SiO_2$ 変性体のうちでも、石英粉末は特に好ましい。

【0079】式Iで表わされるシランは公知であり、そして公知方法で製造することができる。これらのシランのうちの幾つかは市販されている。

【0080】好ましいシランは式I〔式中、Rは2ないし100個の炭素原子を有する一価有機基を表わし、1個又はそれより多くの炭素原子はO原子、S原子、N原子又はSi原子により置換されていてよく、そして

$Y_1$ 、 $Y_2$ 及び $Y_3$ は互いに独立して炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数5ないし20のアリール基、炭素原子数6ないし20のアルアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし20のアルコシアルキル基又は炭素原子数1ないし20のアシル基を表わす〕で表わされるシランである。

【0081】R、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 又は $Y_3$ として定義されるアルキル基は、代表的にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基並びに異なる異性体状のペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びエイコシル基を包含する。

【0082】R、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 又は $Y_3$ として定義されるアリール基は好ましくは6ないし10個の炭素原子を含み、そして例えば、フェニル基、ペンタリニル基、インデニル基、ナフチル基、アズリニル基及びアントリル基であってよい。

【0083】R、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 又は $Y_3$ として定義されるアルアルキル基は好ましくは7ないし12個の炭素原子、そして特に好ましくは7ないし10個の炭素原子を含み、そして例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、4-フェニルブチル基及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基である。

【0084】R、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 又は $Y_3$ として定義されるシクロアルキル基は好ましくは炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、特に好ましくは、炭素原子数5のシクロアルキル基又は炭素原子数6のシクロアルキル基である。幾つかの例は、シクロプロピル基、ジメチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基である。

【0085】R、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 又は $Y_3$ として定義されるアルコシアルキル基の代表的な例は、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、2-エトキシプロピル基及び3-エトキシプロピル基である。

【0086】Rとして定義されるアルケニル基は、プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、n-ペンター-2,4-ジエニル基、3-メチル-ブテ-2-エニル基、n-オクテ-2-エニル基、n-ドデセ-2-エニル基、イソドデセニル基、n-オクタデセ-2-エニル基及びn-オクタデセ-4-エニル基を包含する。

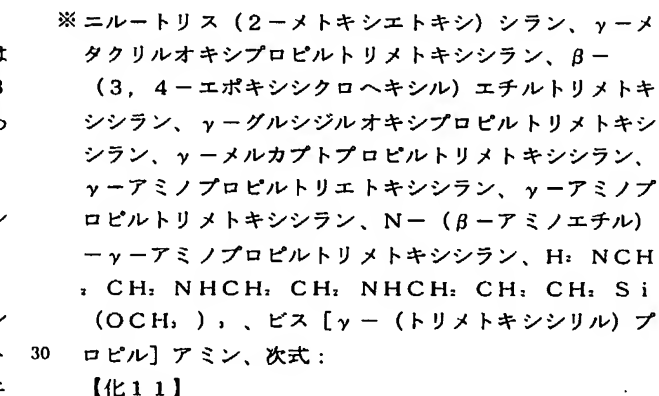
【0087】アクリルオキシアルキル基及びメタクリルオキシアルキル基の代表的な例は、2-アクリルオキシエチル基、2-メタクリルオキシエチル基、3-アクリ

\* 【0091】式I中のRは好ましくは、メチル基、エチル基、n-オクチル基、ビニル基、3-メルカプトプロピル基、3-アミノプロピル基、3-グルンジルオキシプロピル基、3-アクリルオキシプロピル基、3-メタクリルオキシプロピル基、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、N-( $\beta$ -アミノエチル)-3-アミノプロピル基、3-ウレイドプロピル基、3-イソシアナトプロピル基、H; N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-基、(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-、Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-基又は次式：

【化 10】

10

\*



【化 1 1】

$$\text{O}]_y[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_z \text{Si}(\text{CH}_3)_3$$

$$\text{R}_2 \quad \text{NHR}'\text{Si}(\text{OR})_3$$

324

ンで前処理された成分(c)と成分(d)との混合物として石英粉末を使用することも可能であるということは特記されてよい。このような石英粉末（これらは、エポキシラン、アルキルシラン又はビニルシランを用いて前処理されている）は、例えば、商標名シルボンド(Silbond) W12EST、VpW12VST及びVpW12SSTの下で市販されている。

【００９６】本発明の組成物中の成分(a)ないし(d)の量は、広汎に変化してよい。

【００９７】本発明の組成物は好ましくは、成分(a) １５～７５重量％、成分(b) ０．００１～１０．０重量％、成分(c) ２０～８０重量％及び成分(d) ０．０１～２０．０重量％を含む〔成分(a)、(b)及び(c)の合計は１００重量％である〕。

【0098】特に好ましい本発明の組成物は、成分(a)

25～65重量%、特に30～50重量%、成分(b) 0.01～2.0重量%、特に0.1～1.0重量%、成分(c) 30～75重量%、特に50～70重量%、及び成分(d) 0.05～10.0重量%、特に0.1～2.0重量%を含む組成物である。

【0099】本発明の組成物の製造は、公知混合機（例えば、スターラー、ロール）を使用して前記組成物を混合することにより、慣用の方法で行ってよい。

【0100】成分(a) ないし(d)に加えて、本発明の組成物は、別の慣用の添加剤、代表的には酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、着色剤、顔料、チキソトロップ剤、強化材、消泡剤、帯電防止剤、潤滑剤及び離型剤を含んでいてよい。

【0101】本発明の組成物は不活性溶媒も含んでいてよい。適する不活性溶媒は、例えば、プロトン性一極性及び中性溶媒であり、これらは単独又は少なくとも二つの溶媒の混合物として使用される。代表的な例は下記のものである：エーテル（ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル又はエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル又はエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル）、ハロゲン化炭化水素（メチレンクロリド、クロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン）、カルボキシレート及びラクトン（エチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルベンゾエート、2-メトキシエチルアセテート、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ピバロラクトン）、カルボキサミド及びラクタム（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホン酸トリアミド、γ-ブチロラクタム、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドン、N-アセチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム）、スルホキシド（ジメチルスルホキシド）、スルホン（ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、トリメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン）、第三アミン（N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン）、脂肪族及び芳香族炭化水素、代表的には、石油エーテル、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン又は置換ベンゼン（クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン）及びニトリル（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル）。好ましい溶媒は、中性の極性及び非極性溶媒である。

【0102】好ましい溶媒は脂肪族及び芳香族炭化水素、並びにこのような溶媒の混合物である。

【0103】本発明の組成物の特別な利点は、液体モノ

マーの場合には、複分解重合は溶媒を使用することなく行い得るということである。

【0104】本発明の組成物は、重合に先立って直接製造してもよいし、又は、前製剤化混合物として使用されてもよい。前記混合物は、容易に使用できる製剤として、重合前に長期間、貯蔵することができ、この事は、大規模な工業的使用において都合が良い。しかしながら、触媒が光変化を起こし易い配位子を含む場合には、遮光して前記混合物を貯蔵することが推奨される。

【0105】本発明は、成分(a) ないし(d)を含む組成物を40℃を越える温度に加熱することからなる複分解ポリマーの製造方法にも関するものである。

【0106】本発明の方法は都合良くは、少なくとも60℃の温度で行われる。本新規方法は、特に、60ないし300℃、好ましくは60ないし250℃、より好ましくは60ないし200℃、そして最も好ましくは70ないし160℃の温度範囲内で行われる。重合後に、前記混合物を高められた温度（例えば、80ないし200℃）で後アニールすることは都合が良いであろう。

【0107】前記重合は、成形工程（例えば、カレンダーリング、注型、圧縮成形、射出成形又は押出工程）を含んでよい。本発明の方法を用いて、何れかの種類の成形品及び被膜を製造するための材料を製造することが可能である。都合良くは、成形及び重合は、無溶媒反応系に関連付けられてよく、そして射出成形、押出及び与えられた形態での重合のような製造方法を用いることも可能である（必要であれば、加圧下で行う）。

【0108】本発明の方法に従って製造された混合物は、ホモポリマー、構造単位の静的な分布を有するコポリマー、グラフトポリマー、ブロックポリマー又は架橋ポリマーからなってもよい。前記ポリマーは、500ないし約2000000ダルトン、好ましくは1000ないし1000000ダルトン（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより決定される）の平均分子量を有してよい。

【0109】本発明の方法に従って製造された混合物は、特に、高い熱安定性、優れた靱性及び機械的堅牢性並びに優れた電気的性質（低い誘電率、低い損失因子又はtanδ値）を有し、そしてとりわけ、真空注型技術における用途に、好ましくは電気部品及び電子部品のための封止材として適する。硬化された注型組成物は、良好な機械的及び誘電特性及び高い耐久性を有する。

【0110】したがって、本発明は、電気部品又は電子部品のための封入材料としての本発明の組成物の使用方法にも関するものである。

【0111】

【実施例及び発明の効果】下記の実施例により、本発明を説明する。

【0112】実施例：下記の実施例において使用されるジシクロペンタジエンは、KOH又はモレキュラーシー

ブ(5 Å)上で、室温で、少なくとも4日間、乾燥される。使用前に、ジシクロペンタジエンの必要量は、真空中(3mbar)で約10分間、脱気される。全ての実施例のROMP触媒は、(1-メチル-4-イソプロピルベンゼン)RuCl<sub>2</sub>P(シクロヘキシル)、(触媒A)である。下記の市販物質も使用される。

消泡剤: Byk 085 [ビーワイケイ ヒュミー(Byk Chemie)社製]

Byk 066 [ビーワイケイ ヒュミー(Byk Chemie)社製]

充填材: 石英粉末W12 [クォーツヴェルケ フレッシュエン(Quarzwerte Frechen)社製]

シルボンド(Silbond) W12 EST [クォーツヴェルケ フレッシュエン(Quarzwerte Frechen)社製, 石英粉末W12, エポキシシランで前処理されている]

VpW12 VST [クォーツヴェルケ フレッシュエン(Quarzwerte Frechen)社製, 石英粉末W12, アルキルシランで前処理されている]

VpW12 SST [クォーツヴェルケ フレッシュエン(Quarzwerte Frechen)社製, 石英粉末W12, ビニルシランで前処理されている]

ノルソレックス [商標名: Norsorex] NS: 熱可塑性ポリノルボルネン [日本ゼオン社製]

【0113】実施例1: ノルソレックス [商標名: Norsorex] NS, 0.39gを、攪拌しながら、80℃で、ジシクロペンタジエン38.95gに溶解する。この溶液を60℃に冷却し、次いでByk 066, 0.26g、ビニルトリメトキシシラン [シルクエスト (商標名: Silquest) A-171, オシ スペシャルティーズ (Osi Specialties) 社から提供される] 0.49g及び触媒A 0.20gを添加する。この混合物を60℃で10分間攪拌し、次いで石英粉末W12, 59.71gを更に添加する。この混合物を更に加熱することなく15分間攪拌し、次いで真空中で3ないし5分間脱気する。次いで得られた混合物をアルミニウム型内に注入し、次いで硬化(2時間/80℃; 4時間/100℃; 1時間\*

\* /150℃)する。褐色を帯びた灰色の試験片の機械的及び電気的性質を表1に示す。

【0114】実施例2: ノルソレックス [商標名: Norsorex] NS, 0.39gを、攪拌しながら、80℃で、ジシクロペンタジエン39.09gに溶解する。この溶液を60℃に冷却し、次いでByk 066, 0.26g及び触媒A 0.20gを添加する。この混合物を60℃で10分間攪拌し、次いでシルボンド(Silbond) W12 EST, 60.06gを更に添加する。この混合物を更に加熱することなく10分間攪拌し、次いで真空中で3ないし5分間脱気する。次いで得られた混合物をアルミニウム型内に注入し、次いで硬化(2時間/80℃; 4時間/100℃; 1時間/150℃)する。褐色を帯びた灰色の試験片の機械的及び電気的性質を表1に示す。

【0115】実施例3: シルボンド(Silbond) W12 ESTの代わりにVpW12 VSTを使用して、実施例2に記載された方法を繰り返す。次いで硬化された試験片の性質を表1に示す。

【0116】実施例4: シルボンド(Silbond) W12 ESTの代わりにVpW12 SSTを使用して、実施例2に記載された方法を繰り返す。次いで硬化された試験片の性質を表1に示す。

【0117】実施例5 (比較例): ノルソレックス [商標名: Norsorex] NS, 0.39gを、攪拌しながら、80℃で、ジシクロペンタジエン39.09gに溶解する。この溶液を60℃に冷却し、次いでByk 066, 0.26g及び触媒A 0.20gを添加する。この混合物を60℃で10分間攪拌し、次いで石英粉末W12, 60.06gを更に添加する。この混合物を更に加熱することなく10分間攪拌し、次いで真空中で3ないし5分間脱気する。次いで得られた混合物をアルミニウム型内に注入し、次いで硬化(2時間/80℃; 4時間/100℃; 1時間/150℃)する。褐色を帯びた灰色の試験片の機械的及び電気的性質を表1に示す。

【0118】

【表1】

表1:

実施例	1	2	3	4	5
曲げ強さ [N/mm <sup>2</sup> ]	103	54.9	61.8	47.5	41.8
曲げ伸び [%]	2.3	1.3	1.13	3.79	1.28
引張強性率 [N/mm <sup>2</sup> ]	6281	6217	6196	4853	6774
K <sub>IC</sub> <sup>1)</sup> [J/m <sup>3/2</sup> ]	3.025				2.51
G <sub>IC</sub> <sup>2)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	1358.5				848.7
衝撃強さ	12				
誘電損失因子					
tan δ<0.05におけるT [°C] <sup>3)</sup>	140	77	89	108	25
tan δ<0.10におけるT [°C] <sup>4)</sup>	168	118	168	152	45
誘電率 ε <sub>r</sub>	3.5	3.9	3.7	3.6	2.4

<sup>1)</sup> K<sub>IC</sub>: 臨界応力強度因子

<sup>2)</sup> G<sub>IC</sub>: 比破壊靱性

<sup>3)</sup> tan δ値が0.05に達する時の温度

<sup>4)</sup> tan δ値が0.10に達する時の温度